

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 068 855 A1

(12)

# **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication: 17.01.2001 Bulletin 2001/03 (51) Int Cl.7: A61K 7/027, A61K 7/032

(21) Numéro de dépôt: 00401990.7

(22) Date de dépôt: 10.07.2000

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 15.07.1999 FR 9909176 24.01.2000 FR 0000922

(71) Demandeur: L'OREAL 75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

Ferrari, Véronique
 94700 Maisons-Alfort (FR)

Simon, Pascal
 94400 Vitry-sur-Seine (FR)

(74) Mandataire: Lhoste, Catherine L'OREAL-DPI 6 rue Bertrand Sincholle 92585 Clichy Cédex (FR)

(54) Composition à phase grasse liquide gélifiée par un polyamide à groupements ester terminaux

(57) L'invention se rapporte à une composition physiologiquement acceptable, notamment contenant une phase grasse liquide structurée par un polyamide comportant des groupements ester terminaux comportant une chaîne alkyle ou alcènyle ayant de 4 à 42 atomes

de carbone associé à un composé amphiphile de valeur de balance hydrophile/ lipophile (HLB) allant de 1 à 7. Cette composition se présente notamment sous forme d'un stick de rouge à lèvres, même en l'absence de cire, résistant aux chocs et dont l'application conduit à un dépôt brillant et non-migrant.

EP 1 068 855 /

## Description

[0001] La présente invention se-rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres du visage des êtres humains, contenant une phase grasse liquide gélifiée par un polymère particulier et se présentant notamment sous forme d'un stick de rouge à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt brillant et non-migrant.

[0002] Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase grasse liquide structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée; ceci est notamment le cas dans les compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les produits anti-cerne et les fonds de teint coules. Cette structuration est obtenue à l'aide de cires ou de charges. Malheureusement, ces cires et charges ont tendance à matifier la composition, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres; en effet, les femmes sont toujours à la recherche d'un rouge à lèvres sous forme de bâton déposant un film de plus en plus brillant.

[0003] Par phase grasse liquide, au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux.

[0004] La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des compositions solides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, la migration de cette phase dans les rides et ridules ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres. En effet, une migration importante de la phase grasse liquide, chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à lèvres classiques.

[0005] La brillance est liée pour l'essentiel à la nature de la phase grasse liquide. Ainsi, il est possible de diminuer le taux de cires et de charges de la composition pour augmenter la brillance d'un rouge à lèvres mais alors, la migration de la phase grasse liquide augmente. Autrement dit, le taux de cires et de charges nécessaires à la réalisation d'un stick sont un frein à la brillance du dépôt.

[0006] Le demandeur a trouvé que la perte de brillance d'un stick en présence de cires était liée à la structure cristalline anisotrope de ces composés. Il a donc envisagé la fabrication d'un stick, sans cire.

[0007] L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement de la peau et/ou des lèvres du visage permettant de remédier à ces inconvénients.

[0008] De laçon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers permettait de structurer, même en l'absence de cire, les phases grasses liquides sous forme de stick dont l'application sur les lèvres conduisait à un film brillant et non migrant.

[0009] L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres comme les rouges à lèvres, les crayons à lèvres, mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, comme les crèmes de soin journalier et de protection solaire de la peau du visage ou des lèvres, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints notamment coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne et les produits de tatouage éphémère, aux produits d'hygiène corporelle comme les déodorants notamment en stick, et aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners en particulier sous forme de crayon et les mascaras notamment sous forme de pain.

[0010] De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition structurée contenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone, lié au squelette par un groupe ester, ce polymère étant associé à au moins un liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à B.

[0011] HLB représente la balance hydrophile/lipophile. Selon l'invention, on peut utiliser un ou plusieurs composé amphiphiles liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique. De prétérence, ce composé amphiphile ou ce mélange de composés amphiphiles présente une valeur de HLB allant de 1 à 7 et mieux allant de 1 à 5 et mieux de 3 à 5. Ce ou ces composés amphiphiles ont pour but de renforcer les propriétés structurantes du polymère à hétéroatome, de faciliter la mise en oeuvre et d'améliorer la capacité à déposer du stick.

[0012] Par \*au moins un groupement terminal\*, on entend un ou plusieurs (deux) groupements terminaux. Par \*polyamide\*, on entend au moins 2 motifs de répétition amide.

[0013] Les polymères de la composition de l'invention présentent du fait de leur chaîne alkyle ou alcényle en bout de squelette polyamide, une bonne solubilité dans les huiles (à savoir les composés liquides, non miscibles dans l'eau) et conduisent donc à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25 %) de polymère, contrairement aux polymères de l'art antérieur exempts de chaîne alkyle ou alcényle en bout de squelette polyamide.

[0014] Avantageusement, les polyamides faisant partie de l'invention sont des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique à au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une diamine ayant au moins 2 atomes de carbone (ayant notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère d'acide gras ayant au moins 16 atomes de carbone comme l'acide oléïque, linoléïque, linoléïque, La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine, le phénylène diamine, l'éthylène triamine et encore mieux l'éthylène diamine. Pour les polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple à 18 atomes de carbone.

[0015] La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème. Elle peut être une émulsion huille-dans-eau ou eau-dans-huile, un gel anhydre, solide ou souple. De prétérence, elle se présente sous forme de gel anhydre translucide ou transparent, et plus spécialement sous forme anhydre transparent, coulé en stick ou en coupelle.

[0016] De façon avantageuse, le polymère de la composition de l'invention comprend une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 10 000 et mieux de 2 000 à 8 000.

[0017] Le polymère structurant selon l'invention est un solide, non déformable à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg). Il est capable de structurer la composition sans l'opacifier.

[0018] Les polymères structurant ont avantageusement une température de ramollissement supérieure à 70°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, ils présentent une température de ramollissement allant de 80 à 130°C et mieux de 80 à 105°C. Cette température de ramollissement est plus basse que celle des polymères structurants connus, ce qui facilite leur mise en œuvre et limite la détériorisation de la phase grasse liquide.

[0019] De façon avantageuse, les groupements ester du polymère représentent de 10 à 50 % du nombre total des groupements ester et amide et mieux de 20 à 35 %.

[0020] Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :

dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R¹ est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; R² représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % au moins des groupes R² représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R³ représente à chaque occurrence indépendamment un groupe

25

30

organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou à un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

[0021] En particulier, n représente avantageusement un nombre entier de 1 à 5. De prétérence,  $\mathsf{R}^1$  est un groupe alkyle en  $\mathsf{C}_{12}$  à  $\mathsf{C}_{22}$  et de prétérence en  $\mathsf{C}_{16}$  à  $\mathsf{C}_{22}$ . Avantageusement,  $\mathsf{R}^2$  peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en  $\mathsf{C}_{10}$  à  $\mathsf{C}_{42}$ . De prétérence, 50 % au moins et mieux 75 % au moins des  $\mathsf{R}^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres  $\mathsf{R}^2$  sont des groupes hydrogénés en  $\mathsf{C}_4$  à  $\mathsf{C}_{19}$  et même en  $\mathsf{C}_4$  à  $\mathsf{C}_{12}$ . De prétérence,  $\mathsf{R}^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $\mathsf{C}_2$  à  $\mathsf{C}_{36}$  ou éventuellement un groupe polyoxyalkyléné et  $\mathsf{R}^4$  représente un atome d'hydrogène.

[0022] Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

[0023] Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) avec n valant 0, c'est-à-dire un diester.

[0024] A titre d'exemple de polymère structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Bush Boake Allen sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 8B à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymère d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne d'environ 6000. Les groupes

esters terminausx résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

[0025] Le ou les composés amphiphiles utilisables dans la composition de l'invențion comprennent une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone, notamment de 16 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone. De préférence, la partie polaire de ce ou ces composé amphiphiles est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyois ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylènés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés. En particulier, le composé amphiphile est choisi parmi les hydroxystéarates, les oléates, les isostéarates du glycérol du sorbitan ou du méthylglucose ou les alcools gras ramifiés en C<sub>12</sub> à C<sub>26</sub> comme l'octyldodécanol et leurs mélanges. Parmi les esters, on préfère les monoesters et les mélanges de mono- et de di-esters.

[0026] La structuration ou gélification des huiles (de façon générale de la phase grasse liquide), qui est modulable par la nature du polyamide et celles du composé amphiphile utilisées est telle que l'on peut obtenir une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick.

[0027] Le taux de composés amphiphiles et celui du polymère sont choisis selon la dureté de gel désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère et de composé amphiphile peuvent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un solide délitable, ne s'écoulant pas sous son propre poids, présentant en particulier une dureté allant de 20 à 2 000 g et mieux de 20 à 900 g, notamment de 20 à 600 g et par exemple de 150 à 450 g. Cette dureté peut être mesurée selon la méthode de pénétration d'une sonde dans ladite composition et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exempleTA-XT2 de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en ébonite de 5 mm de haut et 8 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons de la dite composition. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon de composition à une pré-vitesse de 2mm/s puis à une vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2mm/s, le déplacement total étant de 1 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum. L'erreur de mesure est de +/- 50 g.

[0028] La dureté peut aussi être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 8,1 mm et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en gramme) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions. Selon cette méthode la dureté d'une composition en stick selon l'invention va de 30 à 150 g, de préférence de 30 à 120 et par exemple de 30 à 50 g.

[0029] Cette dureté est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention sous forme coulée notamment en stick résiste bien aux chocs.

[0030] Selon l'invention, la composition sous forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable. Les compositions en stick de l'art antérieur n'ont pas cette propriété d'élasticité et de souplesse.

[0031] En pratique la quantité de polymère représente (en matière active) de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1 % à 35 % et mieux de 2 % à 15 %.

[0032] Ces bâtons ou sticks, lorsqu'ils sont colorés et en particulier pigmentés permettent, après application, d'obtenir un dépôt brillant, homogène en couleur et ne migrant pas dans les rides et ridules de la peau, entourant en particulier les lèvres, mais aussi les yeux.

[0033] Avantageusement la phase grasse liquide structurée par le polyamide contient une quantité majoritaire, à savoir supérieure à 40 % et mieux plus de 50 % en poids, d'huile ou mélange d'huiles liquides apolaires en particulier hydrocarbonées, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

[0034] Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, des diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates; les hydrocarbures ou fluorocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, volatils ou non comme les huiles de paraffine volatiles (telles que les isoparaffines, l'isododécane) ou non volatiles et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane. De préférence, les huiles utilisées sont des huiles apolaires du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies notamment parmi l'huile de parléam, les isoparaffines, le squalane et leurs mélanges.

[0035] Il est possible d'ajouter aux huiles apolaires des huiles polaires, les huiles apolaires servant notamment de cosolvant des huiles polaires.

[0036] En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

- les huites végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées; ces huites sont notamment les huites de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 618 par la société Dynamit Nobel;
- les huiles ou esters de synthèse de formule R<sub>5</sub>COOR<sub>6</sub> dans laquelle R<sub>5</sub> représente le reste d'un acide gras supérieur linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 et mieux de 7 à 19 atomes de carbone et R<sub>5</sub> représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 1 à 40 et mieux de 3 à 20 atomes de carbone, avec R<sub>5</sub> + R<sub>6</sub> ≥ 10 comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C<sub>12</sub> à C<sub>15</sub>, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle; et les esters du pentaérythritol :
  - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
  - les alcools gras en C<sub>8</sub> à C<sub>26</sub> comme t'alcool otéique ;
  - leurs mélanges.

10

- [0037] La phase grasse représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 75 %.
  - [0038] La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi parmi l'eau éventuellement épaissie par un épaississant ou gélifiant de phase aqueuse, les matières colorantes, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parlums, les charges, les corps gras pâteux ou cireux, les neutralisants, les polymères liposolubles, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple les émollients, les hydratants, les vitamines, les actides gras essentiels, les filtres solaires et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 20% du poids total de la composition et mieux de 0 à 10%.
- [0039] Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention, à savoir brillance et non-migration notamment ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.
  - [0040] La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition dermatologique ou de soin de la peau et/ou des phanères ou sous forme d'une composition de protection solaire, d'hygiène corporelle, notamment sous forme de déodorant ou de démaquillage. Elle se présente alors notamment sous forme non colorée, contenant éventuellement des actifs cosmétiques ou dermatologiques. Elle peut alors être utilisées comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du volt, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).
- [0041] La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, et en particulier un fond de teint, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils sous forme de mascara, les sourcits et les cheveux. En particulier, la composition de l'invention peut être un produit cosmétique contenant des actifs cosmétiques et/ou dermatologiques.
- 45 [0042] Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau ou les lèvres du visage d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.
- [0043] De préférence, la matière colorante contient essentiellement des pigments et/ou des nacres en vue d'obtenir un maquillage couvrant, c'est-à-dire ne laissant pas voir la peau, lèvres ou les phanères. Les pigments permettent, en outre, de réduire le toucher collant des compositions contrairement à des colorants solubles.
  - [0044] Par "pigment" (nacré ou non), il faut comprendre toute particule solide insoluble dans le milieu servant à donner et/ou modifier une couleur et/ou un aspect irisé.
- [0045] Avantageusement, la composition contient une matière colorante qui peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacres habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 40 % du poids total de la composition, de préférence de 1 à 35 % et mieux de 5 à 25 %.
  - [0046] Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β-carotène,

l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine ils peuvent représenter de 0 à 20 % du poids de la composition et mieux de 0,1 à 6 % (si présents).

[0047] Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu terrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0 à 40 %, préférence de 1 à 35 % et mieux de 2 à 25 % du poids total de la composition.

[0048] Les pigments nacrés (ou nacres) peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de ter, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 % (si présents).

[0049] La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter le ou les composé amphiphiles, les matières colorantes et les additifs puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, transparente. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

[0050] L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres du visage et des phanères des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique telle que définie cidessus.

[0051] L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone, lié au squelette par un groupe ester et d'au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à 8 pour structurer une phase grasse liquide sous forme d'un solide autoporté et par exemple de dureté allant de 20 à 2 000 g et notamment de 20 à 900 g et mieux de 20 à 600 g. Cette phase grasse est notamment celle d'une d'une composition cosmétique.

(0052) L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone, lié au squelette par un groupe ester et d'au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à 8 pour structurer une phase grasse liquide sous forme d'un solide brillant et/ou non migrant.

[0053] L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une phase grasse liquide, structurée par un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant de 4 à 22 atomes de carbone, lié par un groupe ester, et par un composé amphiphile de valeur de HLB inférieure à B, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable brillante et/ou non migrante.

[0054] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les pourcentages sont donnés en poids.

# Exemple 1 : Formule de rouge à lèvres

# [0055]

- Uniclear 80 25,0 %
- 5 Huile de parléam 56,0 %
  - Polyglyceryl-2 polyhydroxystéarate 10,0 %
  - Pigments (oxyde de fer brun + oxyde de titane) 9,0 %

[0056] Préparation: On solubilise (ou dissous) l'Uniclear 80 grâce au polyglycéryl-2 polyhydroxystéarate dans l'huile de parléam, à 100 °C, puis on ajout les pigments. L'ensemble est mélangé à l'aide d'une turbine défloculeuse (Raynerie) puis coulé dans des moules de rouge à lèvres.

[0057] On obtient un stick de rouge à lèvres homogène ayant une dureté de 425 g mesurée à l'aide de l'analyseur de texture TA-XT2 à 20 °C. Le rouge à lèvres obtenu est brillant et non migrant. Ceci a été confirmé par un test sur un panel d'expens en comparaison avec un produit brillant de l'art antérieur Rouge Absolu de Lancôme. Le rouge à lèvres de l'invention a été jugé plus brillant à l'application que celui de l'art antérieur pour l'ensemble des testeurs et moins migrant au temps 0 et au bout de 2 heures de port.

# Exemple 2 : Fard à paupières anhydre

# [0058]

- Uniclear 80 25,0 %

Huite de parléam 35,1 %

- Oléate de glycéryle 31.25 %

Pigments qsp 100 %

10 [0059] Ce fard à paupières sous forme de stick a été réalisé comme dans l'exemple 1, il est brillant et non migrant.

#### Contre exemple

[0060] On a reproduit l'exemple 1 de rouges à lèvres en remplaçant le polyamide Uniclear 80 par le polyamide Versamid® 930 vendu par la société Henkel, puis par le polyamide Macromett® 6212 vendu aussi par la société Henkel, ces deux polyamides étant exempts de groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle à au moins 4 atomes de carbone, lié au squelette polyamide par un groupe ester.

[0061] Les produits obtenus sont totalement hétérogènes et sous forme bi-phasée. Ils n'ont nullement l'aspect et la dureté d'un stick.

#### Revendications

25

45

- 1. Composition structurée contenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone, lie au squelette par un groupe ester, ce polymère étant associé à au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à B.
- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les groupes ester représentent de 10 à 50 % du nombre total des groupes ester et des groupes arnides.
  - Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce le polmère a une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 10 000 et mieux de 2000 à 8000.
- 35 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges:

dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % au moins du nombre total des groupes ester et amide ; R¹ est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R² représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C₄ à C₄₂ à condition que 50 % au moins des groupes R² représentent un groupe hydrocarboné en C₃ à C₄₂; R³ représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvus d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R⁴ représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₀ ou une liaison directe à R³ ou un autre R⁴ de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R³ et R⁴ fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R⁴-N-R³, avec au moins 50 % des R⁴ représentant un atome d'hydrogène.

 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupes ester représentent de 20 à 35 % du nombre total des groupes ester et des groupes amides.

- Composition selon l'une des revendications 4 à 5, caractérisée en ce que R¹ est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub> et de préférence en C<sub>16</sub> à C<sub>22</sub>.
- Composition selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que FP est un groupe hydrocarboné ayant de 30 à 42 atomes de carbone.
  - Composition selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que R<sup>3</sup> est un groupe hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>36</sub>.
- 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé amphiphile comprend une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone de préférence de 16 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone.
- 15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la partie polaire est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés.
- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé amphiphile est choisi parmi les hydroxystéarates, les oléates, les isostéarates du glycérol, du sorbitan ou du méthylglucose et l'octyldodécanol.

25

55

- 12. Composition selon l'une des revendications précèdentes, caractérisée en ce que le composé amphiphile représente de 0,1 à 35 % et mieux de 2 % à 15 % du poids total de la composition.
- 13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %.
- 14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient
   30 plus de 50 % d'huile ou mélange d'huiles liquides apolaires.
  - 15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient au moins une huile hydrocarbonée d'origine minérale ou synthétique.
- 35 16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient au moins une huile choisie parmi l'huile de parléam, les isoparaffines, le squalane et leurs mélanges.
  - 17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide représente de 5 à 99 % du poids total de la composition et mieux de 20 à 75 %.
  - 18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques.
- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, au moins une matière colorante.
  - 20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacres et leurs mélanges.
- 21. Composition selon la revendication 19 ou 20, caractérisée en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 40 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 25 %.
  - 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les neutralisants, les polymères liposolubles, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, les charges, les parlums, les cires et leurs mélanges.
    - 23. Composition structurée contenant un milieu cosmétiquement acceptable contenant au moins une phase grasse

liquide structurée par au moins un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone, lié au squelette par un groupe ester, ce polymère étant associé à au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à 8.

- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme coulée.
  - 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye liner, de tond de teint, de rouge à lèvres, de déodorant, de produit de maquillage du corps, de produit démaquillant, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-ceme, de shampooing ou aprèsshampooing traitant, de produit de protection solaire, de produit de soin du visage ou du corps.

10

15

30

35

- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient des pigments.
- 27. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition cosmétique contome à l'une des revendications précédentes.
- 28. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone, lié au squelette par un groupe ester et d'au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB intérieure à B pour structurer une phase grasse liquide sous forme d'un solide autoporté.
- 25 29. Utilisation selon la renvendication 28, caractérisée en ce que le solide a une dureté allant de 20 à 2 000 g, de préférence de 20 à 900 g.
  - 30. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone, lié au squelette par un groupe ester et d'au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à B pour structurer une phase grasse liquide sous forme d'un solide brillant et/ou non migrant.
  - 31. Utilisation d'une phase grasse liquide, structurée par un polymère à squelette polyamide comportant au moins un groupement terminal à chaîne alkyle ou alcényle ayant de 4 à 22 atomes de carbone, lié par un groupe ester, et par un composé amphiphile de valeur de HLB inférieure à 8, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable brillante et/ou non migrante.



# Office suropéen RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

EP 00 40 1990

atėgorie	Citation ou document avec des parties perti	indication, en cas de besoin, nentes	Hevendication concernee	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (INLCLT)
'	US 5 500 209 A (BAR 19 mars 1996 (1996-	R MORTON L ET AL)	1,9,10, 12-15, 17, 19-23,25	A61K7/027 A61K7/032
	* colonne 14, ligne 6 *	47 - colonne 15, 1		
	<pre>* colonne 16, ligne * exemples 2,3 * * revendications 1-</pre>	-		
	US 4 552 693 A (HUS 12 novembre 1985 (1 * revendications 1-	•	L)	
	US 5 603 925 A (ROS 18 février 1997 (19 * revendication 1 *			
,A	US 5 783 657 A (PAV 21 juillet 1998 (19 * revendication 1 *	98-07-21)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (INI.CI.7)
[				A61K
Le pré	sent rapport a été établi pour to.	ites les revendications		
	No de la Recherche	Date of agraphents do to recharge	•	Exerces
	LA HAYE	16 novembre 2	000 Stie	non, P
X : panic Y · panic autre A : amer	TEGORIE DES DOCUMENTS CITE  SIBÈREMENT PRUNNIT à LA SAU  SIBÈREMENT PERUNNIT à LA SAU  SIBÈREMENT PERUNNIT à LA SAU  COCUMENT de la même casegone  —plan technologue  Batton non-eura	E : document date de de de D : crie dame : L : cite pour d	principe à la base de l'am de brevet anteneur, mas pôt du apres Cette date a demande aurres rassons	version

. 10

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 00 40 1990

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé d'-dessus.

Les dis members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à little indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-11-2000

US 4552693 A 12-11-1985 AUCUN  US 5603925 A 18-02-1997 AU 5449296 A 07-11-1985 US 5783657 A 21-07-1998 AU 5091998 A 15-05-198 AU 5147098 A 15-05-198 CN 1238678 A 15-12-198 EP 0939782 A 08-09-198 EP 1027032 A 16-08-208 US 5998570 A 07-12-1998 WO 9817243 A 30-04-198 WO 9817705 A 30-04-198 WO 9817705 A 30-04-198	CA 2185570 A 21-09-19 EP 0750491 A 02-01-19 WO 9524887 A 21-09-19  US 4552693 A 12-11-1985 AUCUN  US 5603925 A 18-02-1997 AU 5449296 A 07-11-19 WO 9632924 A 24-10-19  US 5783657 A 21-07-1998 AU 5091998 A 15-05-19 AU 5147098 A 15-05-19 CN 1238678 A 15-12-19 EP 0939782 A 08-09-19 EP 1027032 A 16-08-20 US 5998570 A 07-12-19 WO 9817243 A 30-04-19 WO 9817705 A 30-04-19	Document brevet caé au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la mille de brevet(s)	Date de publication
US 5603925 A 18-02-1997 AU 5449296 A 07-11-19 US 5783657 A 21-07-1998 AU 5091998 A 15-05-19 AU 5147098 A 15-05-19 CN 1238678 A 15-12-19 EP 0939782 A 08-09-19 EP 1027032 A 16-08-20 US 5998570 A 07-12-19 WO 9817243 A 30-04-19 WO 9817705 A 30-04-19	US 5603925 A 18-02-1997 AU 5449296 A 07-11-19 US 5783657 A 21-07-1998 AU 5091998 A 15-05-19 AU 5147098 A 15-05-19 CN 1238678 A 15-12-19 EP 0939782 A 08-09-19 EP 1027032 A 16-08-20 US 5998570 A 07-12-19 WO 9817243 A 30-04-19 WO 9817705 A 30-04-19	US 5500209	A	19-03-1996	CA EP	2185570 A 0750491 A	03-10-19 21-09-19 02-01-19 21-09-19
WO 9632924 A 24-10-19 US 5783657 A 21-07-1998 AU 5091998 A 15-05-19 AU 5147098 A 15-05-19 CN 1238678 A 15-12-19 EP 0939782 A 08-09-19 EP 1027032 A 16-08-20 US 5998570 A 07-12-19 WO 9817243 A 30-04-19 WO 9817705 A 30-04-19	WO 9632924 A 24-10-19 US 5783657 A 21-07-1998 AU 5091998 A 15-05-19 AU 5147098 A 15-05-19 CN 1238678 A 15-12-19 EP 0939782 A 08-09-19 EP 1027032 A 16-08-20 US 5998570 A 07-12-19 WO 9817243 A 30-04-19 WO 9817705 A 30-04-19	US 4552693	A	12-11-1985	AUCL	IN	
AU 5147098 A 15-05-19 CN 1238678 A 15-12-19 EP 0939782 A 08-09-19 EP 1027032 A 16-08-20 US 5998570 A 07-12-19 WO 9817243 A 30-04-19 WO 9817705 A 30-04-19	AU 5147098 A 15-05-19 CN 1238678 A 15-12-19 EP 0939782 A 08-09-19 EP 1027032 A 16-08-20 US 5998570 A 07-12-19 WO 9817243 A 30-04-19 WO 9817705 A 30-04-19	US 5603925	A	18-02-1997	-		07-11-19 24-10-19
		US 5783657	Α	21-07-1998	AU CN EP EP US WO WO	5147098 A 1238678 A 0939782 A 1027032 A 5998570 A 9817243 A 9817705 A	15-05-19 15-05-19 15-12-19 08-09-19 16-08-20 07-12-19 30-04-19 30-04-19

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82